

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication-number: 10-008150

(43)Date of publication of application: 13.01.1998

(51)Int.CI.

C22B 7/00
B09B 3/00
C22B 23/02
H01M 10/54

(21)Application number: 08-161954

(22)Date of filing: 21.06.1996

(71)Applicant: TAMA KAGAKU KOGYO KK

(72)Inventor: IIRI SHIGEO
KATO KATSUHIRO
MURAKAMI MAKOTO

(54) COMBUSTION TREATMENT OF WASTE MATERIAL COATED AND DEPOSITED WITH METALLIC FOIL OF SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently separate and recover a metal derived from metallic foil and the useful metal compds. in electrode materials by heating the waste materials coated and deposited with the metallic foil of the secondary batteries to a specific temp. in oxygen-contg. gaseous flow, thereby executing the combustion treatment thereof.

SOLUTION: The waste materials coated and deposited with the metallic foil of the secondary batteries which are the metallic foil coated and deposited with the electrode materials contg. the metal compds. are heated to 300 to 600° C, more preferably 350 to 500° C in the oxygen-contg. gaseous flow, by which the waste materials are subjected to the combustion treatment. A gaseous mixture, etc., mixed with air, gaseous nitrogen and gaseous oxygen at adequate ratios are used as the oxygen-contg. gas used for the combustion treatment. If the waste materials coated and deposited with the metallic foil are scrap resulted from the use of lithium acid cobalt-salt-contg. positive pole materials, the lithium acid cobalt salt recovered by the combustion treatment is recyclable as a part or the whole of te raw material for production of the positive pole materials as it is. The intrusion of the metals derived from metallic foil, such as Al, into the recovered metal compds. derived from the electrode materials and more particularly in the cobalt compds. does not arise.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.06.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-8150

(43)公開日 平成10年(1998)1月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
C 22 B 7/00			C 22 B 7/00	C
B 09 B 3/00			23/02	
C 22 B 23/02			H 01 M 10/54	
H 01 M 10/54			B 09 B 3/00	303 A

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L. (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-161954

(22)出願日 平成8年(1996)6月21日

(71)出願人 390034245

多摩化学工業株式会社

東京都大田区蒲田5丁目36番2号

(72)発明者 飯利 茂雄

東京都大田区蒲田5-36-2、多摩化学工業株式会社内

(72)発明者 加藤 勝弘

神奈川県川崎市川崎区塩浜3-22-9、多摩化学工業株式会社川崎研究所内

(72)発明者 村上 真

神奈川県川崎市川崎区塩浜3-22-9、多摩化学工業株式会社川崎研究所内

(74)代理人 弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)

(54)【発明の名称】 二次電池の金属箔塗着廃材の燃焼処理法

(57)【要約】

【課題】 金属箔塗着廃材中の金屬由来の金属と電極材料中の有用な金屬化合物とを分離して効率良く回収することができる二次電池の金属箔塗着廃材の燃焼処理法を提供する。

【解決手段】 金屬化合物を含む電極材料が金属箔に塗着されている二次電池の金属箔塗着廃材を、酸素含有ガス気流中で300~600°Cの温度に加熱して燃焼処理する二次電池の金属箔塗着廃材の燃焼処理法である。

【効果】 二次電池の金属箔塗着廃材中の金屬由来の金属と電極材料中の有用な金屬化合物とを分離して効率良く回収することができ、これによって金属箔塗着廃材から有用な金属を高純度かつ効率良く回収することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】—金層化合物を含む電極材料が金属箔に塗着されている二次電池の金属箔塗着廃材を、酸素含有ガス気流中で300～600℃の温度に加熱して燃焼処理することを特徴とする二次電池の金属箔塗着廃材の燃焼処理法。

【請求項2】 金層化合物がコバルト化合物である請求項1に記載の二次電池の金属箔塗着廃材の燃焼処理法。

【請求項3】 電極材料が、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池又はニカド電池の正極材料である請求項1又は2に記載の二次電池の金属箔塗着廃材の燃焼処理法。

【請求項4】 金層箔が、アルミニウム箔である請求項1～3の何れかに記載の二次電池の金属箔塗着廃材の燃焼処理法。

【請求項5】 酸素含有ガスが空気である請求項1～4の何れかに記載の二次電池の金属箔塗着廃材の燃焼処理法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、金層化合物を含む電極材料が金属箔に塗着されている金層箔塗着廃材から有用な金層化合物を効率的に回収することができる二次電池の金層箔塗着廃材の燃焼処理法に関する。

【0002】

【従来の技術】例えば、リチウムイオン二次電池にはその正極材料としてリチウム酸コバルト(LiCoO₂)が用いられており、また、ニッケル水素電池にはその正極の活性物質である水素化ニッケル中に容量利用率向上を目的として酸化コバルトが添加されており、更に、ニカド電池にはその正極(ニッケル)中に耐腐蝕性向上や高容量化を目的として硝酸コバルトが添加されている。

【0003】そして、このような正極材料は、例えばリチウムイオン二次電池の場合には、炭酸リチウムと酸化コバルトとを混合し、焼成してリチウム酸コバルトとし、次いでこのリチウム酸コバルトとアセチレンブランクやカーボン等の導電剤及びフッ素樹脂、フッ素ゴム等の結着剤とを配合し、これを有機溶剤によりスラリー状に混練し、この混練物をアルミニウム箔(以下、単に「アルミ箔」という)等の金層箔上に均一に塗布し、乾燥して溶剤を除去し、金属箔に導電剤2～10重量%及び結着剤2～10重量%を含む正極材料が塗着された金層箔塗着材を形成し、この金層箔塗着材を所定の形状に裁断し、二次電池の正極を形成している。

【0004】ところで、近年、このような二次電池の需要が高まり、その生産量が増加するに伴って、その二次電池製造時に金属箔塗着材を所定の形状に裁断する際にスクラップとして発生する切り屑の量が飛躍的に増加し、それらの処理が問題になってきている。また、使用不能になって回収される二次電池の量も年々増加の一途

2

をたどり、この使用不能な二次電池から出る金属箔塗着材の廃棄物処理も社会的な問題になりつつある。以下、これら二次電池製造時に発生する金属箔塗着材のスクラップや、使用不能になった二次電池から出てくる金層箔塗着材の廃棄物を一括して「金層箔塗着廃材」という。

【0005】また一方では、特にコバルトはその資源に乏しく、我が国ではそのほとんどを外国に依存しているにもかかわらず、その用途は、二次電池の電極材料、顔料、窯業、フレライト、触媒、超硬合金等の日用品からハイテク製品に至るまで極めて広範に亘っており、特にリチウムイオン二次電池にはその1個当たり酸化コバルトとして約7gも使用されている。このため、コバルトは元々高価であると共にその需要が増大して益々高価になりつつある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、従来においても、例えは超硬合金や触媒の廃棄物を酸浸出処理し、得られたコバルト及びニッケルを含む酸浸出液からアルキル磷酸を含む抽出剤でこの抽出剤中にコバルトイオンを

20 選択的に抽出し、更に得られた抽出液をシュウ酸水溶液と接触させてシュウ酸コバルトを析出させて回収することにより、コバルト及びニッケルを含む溶液から高純度でコバルトを回収する方法が提案されている(特公平5-14013号公報)。

【0007】そこで、上述した金層箔塗着廃材についても塩酸や硝酸等の鉱酸で溶解し、不溶性のアセチレンブランクやカーボン等の導電剤やフッ素樹脂、フッ素ゴム等の結着剤等を分離除去してコバルトやリチウム、アルミニウム等の金属を含む酸浸出液を回収し、この酸浸出液からアルキル磷酸を含む抽出剤でコバルトを選択的に回収する方法が考えられる。

【0008】しかしながら、この方法においては、電極材料中のコバルトやリチウム等の金属化合物だけでなく金属箔のアルミニウム等も含めて溶解するので、酸浸出処理を要する金属箔塗着廃材の量が増加するに連れてこの処理に要する酸、例えは塩酸や硝酸等の使用量が大幅に増加し、この酸浸出液から抽出剤でコバルトイオンを抽出した後の酸廃液が大量に生じ、この大量の酸廃液の処理に水酸化ナトリウム等の大量のアルカリが必要になって却って廃液処理に多大な問題が発生するほか、酸として塩酸を使用すると酸浸出処理時に塩素ガスが大量に発生し、また、硝酸を使用すると酸浸出処理時に亜硝酸ガスが大量に発生し、これらの酸性排ガスの処理にも多大なコストを要するという問題もある。

【0009】また、先ず、金層箔塗着廃材におけるアルミニウム等の金層箔や一部のリチウム化合物等を水酸化ナトリウム等のアルカリで溶解除去し、残された電極材料中のコバルト化合物等の他の金属化合物、導電剤、結着剤等を塩酸等の鉱酸で酸浸出処理し、可溶性の電極材料と導電剤や結着剤とを分離し、コバルトやリチウム等の金

50

層を含む酸浸出液を得てアルキル焼酸を含む抽出剤でコバルトを選択的に回収する方法も考えられる。

【0010】しかしながら、この方法においては、金属箔由来の金属の回収が困難になるほか、酸浸出処理とは別にアルカリによる金属溶を分離除去するためのアルカリ前処理が必要になって工程が複雑化し、更にはこれらアルカリ前処理や酸浸出処理で用いたアルカリ廃液や酸廃液が大量に発生し、上記と同様に、廃液処理に多大な問題が発生するほか、酸浸出処理時における酸性排ガス問題も残る。

【0011】更に、特開平3-10032号公報には、アルキル焼酸を含む有機溶液を水の存在下で用いることにより、コバルト及びニッケル酸化物からコバルトを選択的に直接溶液抽出する方法が開示されている。

【0012】しかしながら、この方法においても、金属箔塗着材の表面の金属溶や電極材料において金属化合物を覆う導電剤や結着剤の存在が障害になって、アルキル焼酸を含む有機溶液-水系の抽出剤がコバルト化合物と効率的に接触できず、この抽出剤による抽出効率が高くても30~40重量%程度と低く、到底工業的に実施できる値ではない。

【0013】そこで、本発明者らは、金属箔塗着材から有用な金属化合物を如何に分離して回収するかについて鋭意研究を重ねた結果、金属箔塗着材を、酸素含有ガス気流中で300~600°Cで燃焼処理することにより、金属箔塗着材の電極材料中に配合されているアセチレンブラックやカーボン等の導電剤とフッ素樹脂、フッ素ゴム等の結着剤とを選択的に分解させて除去することができ、これによって金属箔由来の金属や電極材料中の金属化合物を容易に分離して効率良く回収できることを見出し、本発明を完成した。

【0014】従って、本発明の目的は、金属箔塗着材中の金属箔由来の金属と電極材料中の有用な金属化合物とを分離して効率良く回収することができる二次電池の金属箔塗着材の燃焼処理法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、金属化合物を含む電極材料が金属箔に塗着されている二次電池の金属箔塗着材を、酸素含有ガス気流中で300~600°Cの温度に加熱して燃焼処理する二次電池の金属箔塗着材の燃焼処理法である。

【0016】本発明方法において、燃焼処理の対象となる二次電池の金属箔塗着材は、上記の通り、二次電池製造時に発生する金属箔塗着材のスクラップや使用不能になった二次電池から出てくる金属箔塗着材の廃棄物等の、金属化合物を含む電極材料が金属箔に塗着されている二次電池の金属箔塗着材である。

【0017】また、このような金属箔塗着材中に含まれる電極材料としては、その成分として酸化コバルトや硝酸コバルト等のコバルト化合物やリチウム化合物等を

含むものであればよく、その電極材料が正極材料であっても、負極材料であってもかまわない。この電極材料については、代表的には、コバルト化合物の含有量が多いリチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、ニカド電池等の正極材料を挙げることができる。

【0018】更に、このような電極材料と共に金属箔塗着材を形成する金属箔についても、特に制限されるものではなく、代表的にはアルミ箔等が挙げられる。

【0019】本発明方法においては、酸素含有ガス気流10中で金属箔塗着材を300~600°C、好ましくは350~500°Cで燃焼処理する。この燃焼処理に用いる酸素含有ガスとしては、空気や窒素ガスと酸素ガスとを適当な割合で混合した混合ガス等、酸素を適当な割合で含むものであればよく、特に限定されるものではないが、安価で取り扱い易い空気を用いるのがよい。

【0020】この燃焼処理における加热温度は、理論的には金属箔をできるだけ酸化しないで電極材料中の金属化合物以外の導電剤や結着剤を完全に分解して除去できる温度ということであり、具体的には金属箔塗着材の20金属溶や電極材料を構成する構成成分、特に金属溶の種類や電極材料を構成する導電剤や結着剤の種類を考慮して決定される。この燃焼処理温度が300°C程度であるとフッ素ゴム等の結着剤は分解されてアセチレンブラックやカーボン等の導電剤は分解せずに残留する傾向がみられ、400°C以上に加热するとこれらアセチレンブラックやカーボン等の導電剤も酸化されてほぼ完全に分解する。また、600°Cより高くなるとアルミ箔等の金属箔が酸化され、一部分は酸化アルミニウムの微粉末となって有用な金属化合物注に混入し、また、未酸化の微細30なアルミ箔も同様に有用な金属化合物に混入するため、そのままの形で回収できなくなり、更に、加热のためのエネルギーコストも必要以上に高くなる。

【0021】本発明の方法で金属箔塗着材を燃焼処理することにより、金属箔とコバルトの酸化物との熱膨脹係数の違いに基づいてこれら両者の界面にずれが生じたり、また、これら両者の界面で熱分解や酸化作用等が複合的に発生し、結果として比較的低温領域で剥離が生じるものと考えられる。通常、酸化されずにほぼそのままの形を維持する金属箔と、電極材料中の導電剤や結着剤40が分解除去され、元の金属化合物のまま若しくは更に酸化された金属化合物として金属箔から剥離した金属化合物（特に金属酸化物）とが回収され、これら回収された金属箔と金属化合物とは、ふるい等の手段で容易に物理的に分離できるほか、金属溶や金属化合物を構成する金属の化学的性質を利用して抽出等の手段で分離することもできる。

【0022】本発明の方法により回収された金属溶は、それが酸化されていない再生可能なものであればそのまま金属溶の製造原料としてリサイクルしてもよく、また、一部酸化されているような場合には塩酸、硫酸等の50

適当な酸やアルカリに溶解して有用な金属化合物として回収する。

【0023】また、本発明の方法により回収された電極材料由来の金属化合物は、燃焼処理の際に酸化されことなく元の金属化合物のままで回収された場合には電極材料用の原料としてリサイクルすることができ、また、燃焼処理の際に更に酸化されて別の金属化合物として回収された場合には、必要により塩酸、硫酸等の適当な酸に溶解して有用な金属化合物を回収する。

【0024】特に、電極材料由来の金属化合物がコバルト化合物を含む場合には、必要により従来公知の方法、例えばアルキル磷酸を含む有機溶剤-水系の抽出剤で攪拌下にコバルト化合物を選択的に固液抽出する方法(特開平3-10032号公報)、回収された金属化合物を一旦塩酸、硫酸等の鉱酸に溶解し、次いでアルキル磷酸を含む有機溶剤で有機相中にコバルト化合物を選択的に液液抽出する方法(特公昭56-11371号公報、特公平5-14013号公報)、あるいは、アルキル磷酸を含む有機溶剤-水-過酸化水素(水溶性還元剤)系のエマルジョン抽出剤で加熱攪拌下にコバルト化合物を選択的に固液抽出する方法(特願平7-268881号公報)等によりコバルト化合物の回収を行ってもよい。

【0025】ここで、コバルト化合物を抽出するのに用いられるアルキル磷酸としては、例えば、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル(M2EHPA)等のアルキルホスホン酸モノアルキルエsterl、及び、磷酸ビス-2-エチルヘキシル(D2EHPA)、磷酸ビス-2-ドデシル等のジアルキル磷酸であって、アルキル基の炭素数が6以上のものが挙げられる。

【0026】特に、金属箔塗着廃材がリチウム酸コバルト含有の正極材料を用いた二次電池製造時に発生する金属箔塗着材のスクラップである場合には、本発明の燃焼処理により回収されるリチウム酸コバルトはそのまま正極材料製造用原料の一部又は全部としてリサイクルすることができ、この場合には二次電池製造時に高価なりチウム酸コバルトを無駄なく利用することができる。

【0027】また、本発明の方法により回収される電極材料由来の金属化合物には、金属箔由来の金属の混入がなく、結果として電極材料から分離回収される金属化合物、特にコバルト化合物中にアルミニウム等の金属箔由来の金属が混入することがない。反対に、本発明の方法により回収される金属箔についても、これを電極材料由来の金属化合物が混入しない状態で回収することができます。この金属箔についてもその再利用が容易になる。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明方法により二次電池の金属箔塗着廃材を燃焼処理してコバルト等の金属化合物を回収するに際しては、先ず、この金属箔塗着廃材をショッパー等で適当な大きさ、例えば数mmから数十mm角

の大きさに裁断処理し、次いでこの金属箔塗着廃材を磁性容器又はステンレス製容器等からなる加熱炉の中に仕込み、加熱炉の中に十分な空気を導入しながら300~600°Cに加熱し、金属箔塗着廃材の電極材料中の導電剤や接着剤が酸化され、あるいは熱分解されて、金属箔と電極材料由来の金属化合物とがそれぞれ分離した状態で回収されるまで、通常60~300分間この加熱を維持し、燃焼処理を行う。

【0029】この燃焼処理が終了した後、加熱炉よりそれぞれ分離した状態の金属箔と電極材料由来の金属化合物とを取り出し、ふるいにかけて両者を分別し、これらこれら金属箔と電極材料とを別々に回収する。

【0030】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明方法を具体的に説明する。

【0031】実施例及び比較例

試料として、リチウム酸コバルト8.8、5重量%、導電剤としてのカーボン4重量%及び接着剤としてのフッ素ゴム2重量%の組成を有する正極材料がアルミ箔に塗着されたアルミ箔塗着材のスクラップ(アルミ箔塗着材)を用いた。

【0032】このアルミ箔塗着材10gを約10mm角に裁断して磁性ボードに入れ、この磁性ポート中に空気を1リットル/分の速度で流し、表1に示す温度で正極材料由来の金属化合物がアルミ箔から剥離していくまで燃焼処理し、その間の時間(処理に必要な時間)を測定した。この燃焼処理により磁性ポート中に残されたアルミ箔と金属化合物とをアルミ箔より目の細かいふるいに入れて分別し、アルミ箔と金属化合物とを別々に回収した。

【0033】回収されたアルミ箔の表面状態を内眼で観察し、酸化によるアルミ箔表面の損傷や酸化アルミニウムの白色粉末の生成の程度を調べ、○:酸化による表面の損傷や酸化アルミニウムの生成が全く観察されない、△:酸化による表面の損傷や酸化アルミニウムの生成が僅かに観察される、×:酸化による表面の損傷や酸化アルミニウムの生成が顕著に観察される。の3段階でこのアルミ箔の表面状態を評価した。結果を表1に示す。

【0034】また、回収された正極材料由来の金属化合物について、倍率10,000倍で走査型電子顕微鏡(SEM)によりその外観を観察し、燃焼処理前の電子顕微鏡による観察結果と比較し、外観上の変化について、○:外観変化が認められない、×:外観変化が認められる、の2つの場合に分類した。結果を表1に示す。

【0035】更に、回収された正極材料由来の金属化合物について、粉末X線回折法によりその化学構造を調べ、燃焼処理前のリチウム酸コバルトにおけるX線回折の結果と比較すると共にASTMのX線回折データを参照して解析し、○:化学構造に変化が認められない、×:化学構造に変化が認められる、の2つの場合に分類

50

した。結果を表1に示す。

[0036]

【表1】

実験例 番号	燃焼処理の際の温度 (℃)	処理に 必要な 時間 (分)	アルミ 箔の表 面状態	回収金属化合物	
				S E M	粉末X線 回折
1	200	-	○	-	判斷せず
2	350	30	○	○	○
3	400	15	○	○	○
4	450	5	○	○	○
5	500	5	△	○	○
6	600	5	×	○	○
7	650	5	×	○	○

[0037]

【発明の効果】本発明によれば、二次電池の金属箔塗着廃材中の金属と電極材料中の有用な金属化合物とを分離して効率良く回収することができ、これによって金属箔塗着廃材から有用な金属を高純度でかつ効率良く回収することができ、工業的価値の高いものである。